

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074578 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08F 220/18,
C10G 73/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01472

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2003 (14.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 08 799.7 1. März 2002 (01.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE/DE];
Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHERER, Markus
[DE/DE]; Saarbrücker Strasse 19, 66822 Lebach (DE).
MUELLER, Michael [DE/DE]; Pater-Delp-Strasse 32,
64625 Bensheim (DE). HERBEAUX, Jean-Luc [FR/SG];
Leonie Hill Road, Apartment #06-02, Singapore 39192
(SG). JANSSEN, Dieter [DE/DE]; Anne-Frank-Strasse
20, 64823 Gross-Umstadt (DE). CROESSMANN,
Melanie [DE/DE]; Carl-Schneider-Strasse 2, 64372
Ober-Ramstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

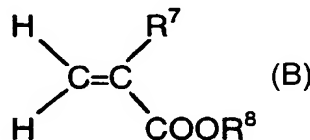
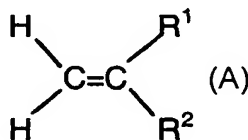
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPOLYMERS AS DEWAXING ADDITIVES

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE ALS DEWAXING-ADDITIVE



(57) Abstract: The invention relates to copolymers which
are suitable for producing additives for solvent deparaffina-
tion of paraffin-containing mineral oil distillates and which
consist of radically polymerized monomers of formulas A
and B, wherein the radicals have the meaning cited in the
description. The invention also relates to the use of said
copolymers for the production of dewaxing additives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Copolymere, die geeignet sind zur Herstellung von Additiven zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöldestillaten und bestehen aus radikalisch polymerisierten Monomeren der nachstehenden Formeln A und B: wobei die Reste die in der Beschreibung angeführte Bedeutung haben, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Dewaxing-Additiven.

Copolymere als Dewaxing-Additive

Gebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Copolymere oder Polymergemische, die zur Herstellung von Additiven zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöldestillaten geeignet sind, daraus hergestellte Dewaxing-Additive sowie deren Verwendung bei der Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöldestillaten.

Stand der Technik:

US-P 4,451,353 beschreibt Mischungen aus einem Poly-C₁₀-C₂₈-alkylacrylat und einem Poly-n-alkylmethacrylat (C₁₀-C₂₀) als Dewaxing Additive. Es wird allerdings auf die ausschließliche Verwendung linearer Polyalkylmethacrylate als Mischkomponente hingewiesen.

In der DE-A-3933376 wurde gezeigt, dass bei Verwendung von Polyalkylmethacrylat-Mischkomponenten mit hohen Verzweigungsgraden der Alkylreste eine bessere Wirksamkeit und ausgeprägtere synergistische Effekte auftreten als mit linearen Systemen.

In Tanasescu et al. (Rev. Chim. (Bucharest) 1998, 49(9), 593-597) ist die Evaluierung von Copolymeren aus C₁₀₋₁₈-Methacrylaten und Styrol als Dewaxing Aids in Methylethylketon/Toluol-Gemischen erwähnt. Allerdings wird auf die verschlechterte Wirksamkeit der styrolhaltigen Polymere im Vergleich zu

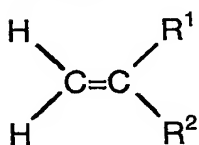
den rein Methacrylat-basierten Additiven verwiesen und dies mit einem „Verdünnungseffekt“ in Bezug auf die wirksamen Alkylseitengruppen erklärt. Polymere mit Seitenketten $>C_{18}$, also u.a. Behenyl(meth)acrylate, finden keine Erwähnung.

Aufgabe und Lösung:

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Copolymere oder Polymere mit verbesserter Wirksamkeit bei der Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöldestillaten zur Verfügung zu stellen, insbesondere bei Verwendung in verschiedenen Feedstocks und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelsysteme. Insbesondere sollten die wirkungsvolleren "Dewaxing Aids" möglichst auf der Basis an sich bekannter Ausgangsstoffe zur Verfügung gestellt werden, die keine wesentlichen Änderungen bei der Durchführung der Entparaffinierungstechnologie von Erdölen bzw. Erdölprodukten mit sich bringen sollten.

Diese und weitere nicht explizit genannten Aufgaben werden gelöst durch Copolymere, bestehend aus radikalisch polymerisierten Monomeren der nachstehenden Formeln A und B:

Formel A:



wobei

$\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 ,

R^2 = phenyl, benzyl, naphthyl, anthranyl, phenanthryl, N-pyrrolidonyl, N-Imidazolyl, 2-pyridyl, 4-pyridyl oder einem alkylsubstituierten aromatischem Substituenten darstellt oder

$R^2 = \text{COOR}^3$ wobei $R^3 = \text{H}$ oder R^3 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ darstellt

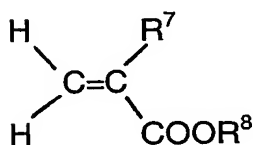
oder R^3 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}$ oder $\text{X} = \text{N}(\text{R}^4)_2$ wobei $n = 1 - 10$ und R^4 jeweils unabhängig voneinander H oder $\text{R}^4 = \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ darstellt

oder $\text{R}^3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^5$ mit $m = 1 - 90$ und $\text{R}^5 = \text{H}$ oder $\text{R}^5 = \text{C}_1\text{-C}_{18}$ darstellt

oder R^3 einen Benzyl-, Phenyl- oder Cyclohexylrest darstellt

oder $\text{R}^2 = \text{CONHR}^6$ wobei $\text{R}^6 = \text{H}$ oder R^6 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ oder R^6 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}$ oder $\text{X} = \text{N}(\text{R}^4)_2$ wobei $n = 1 - 10$ und R^4 jeweils unabhängig voneinander H oder $\text{R}^4 = \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ darstellt.

Formel B:



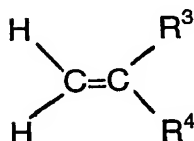
wobei $\text{R}^7 = \text{H}$ oder CH_3

und der Rest $\text{R}^8 = \text{H}$ oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit $\text{C}_{12}\text{-C}_{40}$ enthält.

Weitere ebenfalls geeignete Lösungen sowie geeignete Verwendungen der erfindungsgemäßen Copolymere oder Polymere werden in den Unteransprüchen beschrieben.

Durchführung

Die Monomeren der Formel A:



wobei

$\text{R}^3 = \text{H}$ oder CH_3 ,

$\text{R}^2 =$ phenyl, benzyl, naphthyl, anthranyl, phenanthryl, N-pyrrolidonyl, N-Imidazolyl, 2-pyridiyl, 4-pyridyl oder einem alkylsubstituierten aromatischem Substituenten darstellt oder

$\text{R}^2 = \text{COOR}^3$ wobei $\text{R}^3 = \text{H}$ oder R^3 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ darstellt

oder R^3 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}$ oder $\text{X} = \text{N}(\text{R}^4)_2$ wobei $n = 1 - 10$ und R^4 jeweils unabhängig voneinander H oder $\text{R}^4 = \text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl darstellt

oder $\text{R}^3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^5$ mit $m = 1 - 90$ und $\text{R}^5 = \text{H}$ oder $\text{R}^5 = \text{C}_1\text{-C}_{18}$ darstellt

oder R^3 einen Benzyl-, Phenyl- oder Cyclohexylrest darstellt

oder $\text{R}^2 = \text{CONHR}^6$ wobei $\text{R}^6 = \text{H}$ oder R^6 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}$

oder R^6 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}$ oder $\text{X} = \text{N}(\text{R}^4)_2$ wobei $n = 1 - 10$ und R^4 jeweils unabhängig voneinander H oder $\text{R}^4 = \text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl darstellt, sind beispielsweise Styrol, alpha-Methylstyrol, alpha- oder beta-Vinylnaphthalin, alpha- oder beta-Vinylphenanthren, N-Vinylpyrrolidon, 2- oder 4-Vinylpyridin oder deren, z. B. alkylsubstituierte Derivate.

Die Zusammensetzungen, aus denen die erfindungsgemäßen (Co)polymere erhalten werden, enthalten insbesondere (Meth)acrylate, Maleate und/oder Fumarate, die unterschiedliche Alkoholreste aufweisen. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt. Hierbei kann der Alkylrest linear, cyclisch oder verzweigt sein.

Beispiele sind (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Vinyl(meth)acrylat.

Als weiteren Bestandteil können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen enthalten: (Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat; sowie die entsprechenden Fumarate und Maleate.

Beispiele für weitere Komponenten sind (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyl-octadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyl-eicosyl(meth)acrylat, Stearyl-eicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyl-tetratriacontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-t-butyl-3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat; Oxiranylmethacrylate, wie 10,11-Epoxyhexadecylmethacrylat; sowie die entsprechenden Fumarate und Maleate.

Längerkettige (Meth)acrylate sind zum Beispiel aus Acrylesteren von C₁₀-C₄₀-Alkanolen aufgebaut oder aus Acrylesteren von C₁₈-C₂₄-Alkanolen, z. B. vom Typ des Behenylalkohols.

Besonders genannt seien Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkanolen mit C₁₂-C₁₈-Kohlenwasserstoffresten, z. B. mit mittlerer C-Zahl = 14, beispielsweise Mischungen aus DOBANOL® 25L (Produkt der Shell AG) und Talgfettalkohol, ferner Mischungen aus Talgfettalkohol und anderen Alkoholen, z. B. i-Decylalkohol.

Die Esterverbindungen mit langkettigem Alkoholrest lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von (Meth)acrylaten, Fumaraten, Maleaten und/oder den entsprechenden Säuren mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acrylaten mit verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol® 7911 und Oxo Alcohol® 7900, Oxo

Alcohol® 1100 von Monsanto; Alphanol® 79 von ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 und Alfol® 810 von Condea; Epal® 610 und Epal® 810 von Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 und Dobanol® 25L von Shell AG; Lial 125 von Augusta® Mailand; Dehydad® und Lorol® von Henkel KGaA sowie Linopol® 7-11 und Acropol® 91 UGINE Kuhlmann.

Von den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen sind die (Meth)acrylate gegenüber den Maleaten und Fumaraten besonders bevorzugt.

Ebenfalls geeignete Komponenten sind Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie

3-Hydroxypropylmethacrylat,

3,4-Dihydroxybutylmethacrylat,

2-Hydroxyethylmethacrylat,

2-Hydroxypropylmethacrylat,

2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat,

1,10-Decandiol(meth)acrylat;

Aminoalkyl(meth)acrylate, wie N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid,

3-Diethylaminopentylmethacrylat,

3-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat;

Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie

N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin,

N-(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin,

Methacryloylamidoacetonitril,

2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid,

Cyanomethylmethacrylat;

Aryl(meth)acrylate, wie Benzylmethacrylat oder

Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;

carbonylhaltige Methacrylate, wie

2-Carboxyethylmethacrylat,
Carboxymethylmethacrylat,
Oxazolidinylethylmethacrylat,
N-(Methacryloyloxy)formamid,
Acetonylmethacrylat,
N-Methacryloylmorpholin,
N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon,
N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,
N-(3-Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon,
N-(2-Methacryloyloxypentadecyl)-2-pyrrolidinon,
N-(3-Methacryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon;

Glycoldimethacrylate, wie 1,4-Butandiolmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat,
2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat,
2-Ethoxyethylmethacrylat;

Methacrylate von Etheralkoholen, wie
Tetrahydrofurfurylmethacrylat,
Vinyloxyethoxyethylmethacrylat,
Methoxyethoxyethylmethacrylat,
1-Butoxypropylmethacrylat,
1-Methyl-(2-vinyloxy)ethylmethacrylat,
Cyclohexyloxymethylmethacrylat,
Methoxymethoxyethylmethacrylat,
Benzyloxymethylmethacrylat,
Furfurylmethacrylat,
2-Butoxyethylmethacrylat,
2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat,
2-Ethoxyethylmethacrylat,
Allyloxymethylmethacrylat,

1-Ethoxybutylmethacrylat,
Methoxymethylmethacrylat,
1-Ethoxyethylmethacrylat,
Ethoxymethylmethacrylat;
Methacrylate von halogenierten Alkoholen, wie
2,3-Dibromopropylmethacrylat,
4-Bromophenylmethacrylat,
1,3-Dichloro-2-propylmethacrylat,
2-Bromoethylmethacrylat,
2-Iodoethylmethacrylat,
Chloromethylmethacrylat;

Oxiranylmethacrylate, wie
2,3-Epoxybutylmethacrylat,
3,4-Epoxybutylmethacrylat,
10,11-Epoxyundecylmethacrylat,
2,3-Epoxycyclohexylmethacrylat;
Glycidylmethacrylat;

Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige Methacrylate, wie
2-(Dimethylphosphato)propylmethacrylat,
2-(Ethylenphosphito)propylmethacrylat,
Dimethylphosphinomethylmethacrylat,
Dimethylphosphonoethylmethacrylat,
Diethylmethacryloylphosphonat,
Dipropylmethacryloylphosphat, 2-(Dibutylphosphono)ethylmethacrylat,
2,3-Butylenmethacryloylethylborat,
Methyldiethoxymethacryloylethoxysilan,
Diethylphosphatoethylmethacrylat;

schwefelhaltige Methacrylate, wie

Ethylsulfinylethylmethacrylat,
4-Thiocyanatobutylmethacrylat,
Ethylsulfonylethylmethacrylat,
Thiocyanatomethylmethacrylat,
Methylsulfinylmethylmethacrylat,
Bis(methacryloyloxyethyl)sulfid;

Trimethacrylate, wie
Trimethyloxypropantrimethacrylat;

Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid
und Vinylidenfluorid;

heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat,
2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon;

Vinylester, wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie
z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem
Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte
Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und
Tetrabromstyrole;

Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-
5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin,
Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol,
1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon,
N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam,
Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte
Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäure und Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Mono- und Diester der Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid;

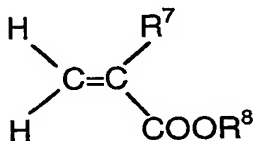
Fumarsäure und Fumarsäurederivate, wie beispielsweise Mono- und Diester der Fumarsäure;

Diene wie beispielsweise Divinylbenzol.

Ganz besonders bevorzugte Mischungen weisen Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat und/oder Styrol auf.

Diese Komponenten können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden..

Die Komponenten der Formel B:



wobei $\text{R}^7 = \text{H}$ oder CH_3

und der Rest $\text{R}^8 = \text{H}$ oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit $\text{C}_{12}\text{-C}_{40}$, vorzugsweise Alkylreste der Kettenlänge $\text{C}_{16}\text{-C}_{32}$ und insbesondere Alkylreste der Kettenlänge $\text{C}_{18}\text{-C}_{24}$ enthält, sind an sich bekannte längerkettige (Meth)acrylate, wie bereits vorstehend beschrieben.

Sie sind zum Beispiel aus (Meth)acrylestern von $\text{C}_{12}\text{-C}_{40}$ -Alkanolen aufgebaut oder aus (Meth)acrylestern von $\text{C}_{16}\text{-C}_{32}$ -Alkanolen oder aus $\text{C}_{18}\text{-C}_{24}$ -Alkanolen z. B. vom Typ des Behenylalkohols.

Weiterhin genannt seien Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkanolen mit C₁₂-C₁₈-Kohlenwasserstoffresten, z. B. mit mittlerer C-Zahl = 14, beispielsweise Mischungen aus DOBANOL[®] 25L (Produkt der Shell AG) und Talgfettalkohol, ferner Mischungen aus Talgfettalkohol und anderen Alkoholen, z. B. i-Decylalkohol.

Die Polymerisation der Monomeren kann ebenfalls in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

Vorteilhafterweise wird die radikalische Polymerisation in einem mit dem zu entparaffinierenden Substrat kompatiblen Lösungsmittel, wie z. B. in Mineralöl vorgenommen. Man verwendet übliche Polymerisationsinitiatoren wie z. B. Perverbindungen, insbesondere Perester wie z. B. tert. Butylperpivalat, tert. Butylperoctoat, tert. Butylperbenzoat u.ä. in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Monomeren (vgl. Th. Völker, H. Rauch-Puntigam, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967).

Ebenfalls in an sich bekannter Weise können den Ansätzen Molekulargewichtsregler, insbesondere Mercaptane wie z. B. Dodecylmercaptan in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Monomeren, zugesetzt werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man unter einem Schutzgas wie z. B. CO₂, Stickstoff oder Argon.

Man geht zweckmäßig so vor, daß man die Monomeren in einem geeigneten mit Rührer ausgestatteten Polymerisationsgefäß im Lösungsmittel löst, gegebenenfalls zusammen mit Regler und Initiator und zunächst entgast, beispielsweise mittels CO₂-Schnee, und anschließend erwärmt.

Als Anhalt können z. B. $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ gelten. Der Initiator kann fallweise auch der erwärmten Mischung zugesetzt werden. Gegebenenfalls wird weiteres Monomeres und Initiator sowie Regler zudosiert. Die Temperatur steigt in der Regel weiter an, beispielsweise auf $140^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Gegebenenfalls können durch Wärmezufuhr und/oder weitere Initiatorzugabe für die Nachpolymerisation geeignete Bedingungen hergestellt werden. Die Gesamtpolymerisationsdauer liegt im allgemeinen unter 12 Stunden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen (Co)polymere einen Gewichtsanteil des Monomers A am Gesamtgewicht des Copolymers von 0,1 – 70%, vorzugsweise von 0,5 – 50% und besonders bevorzugt von 5 – 30%.

Das Monomer A kann vorteilhafterweise aus einem oder mehreren der Monomeren Styrol, Butylmethacrylat, Methylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat bestehen.

In einer ebenfalls vorteilhaften Ausführungsform enthalten bei dem Monomer B mindestens 50% der Monomere Alkylreste R^{B} der Kettenlänge größer oder gleich C_{16} .

Das erfindungsgemäße Polymergemisch kann neben einem oder mehreren der zuvor beschriebenen Copolymeren auch noch ein oder mehrere weitere Homo- oder Copolymere enthalten, die Polyalkylmethacrylate sind und Alkylsubstituenten der Kettenlänge $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ oder der Kettenlänge $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ aufweisen. Hierfür können die bereits beschriebenen Verbindungen verwendet werden.

Bei diesem Polymergemisch ist das Verhältnis der Copolymere und der weiteren Homo- oder Copolymere vorteilhafterweise von 1 : 20 bis 20 : 1 , vorzugsweise von 1 : 10 bis 10 : 1 und besonders bevorzugt von 1 : 5 bis 5 : 1.

Das im Polymergemisch gegebenenfalls enthaltene weitere Homo- oder Copolymere ist in einer vorteilhaften Ausführungsform ein Polyalkylmethacrylat, welches bis zu 20 Gew.% C₁-C₁₀-Methacrylate enthält.

Das Molekulargewicht der verwendeten Copolymere oder Polymere ist zwischen 10.000 und 3.000.000 g/mol, zwischen 100.000 und 1.500.000 g/mol, zwischen 150.000 und 800.000 g/mol oder zwischen 200.000 und 500.000 g/mol.

Die Bestimmung des Molekulargewichts kann mittels Gelpermeationschromatographie vorgenommen werden. (Vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 18, pg. 209, 749, J. Wiley 1982).

Die Herstellung der Polymerkomponenten kann in an sich bekannter Weise im Batchverfahren, wobei sämtliche verwendete Monomere in die Vorlage gegeben werden, oder im Zulaufverfahren erfolgen. Die Herstellung kann auch in einem Zulaufverfahren erfolgen, wobei zumindest eines der Polymere des Polymergemischs synthetisiert wird, wobei zumindest die Konzentration eines der verwendeten Monomere in der Monomervorlage im Vergleich zu den anderen verwendeten Monomersorten erhöht ist mit dem Ziel ein Polymergemisch herzustellen, in welchem bezüglich der Monomerzusammensetzung unterschiedliche Polymere vorliegen.

Die Copolymere oder Polymergemische gemäß der vorliegenden Erfindung dienen der Herstellung von Dewaxing-Additiven, wobei gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe für Dewaxing-Additive zugesetzt werden.

Insbesondere können die Dewaxing-Additive eine Lösung der Copolymere oder des Polymergemischs in einem Öl vom paraffinischen oder naphthenischen Typ oder aber in einem organischen Lösemittel sein.

Hiebei ist in einer bevorzugten Ausführungsform das organische Lösungsmittel Toluol, Xylol und/oder Naphtha.

Hinsichtlich der zur Entparaaffinierung geeigneten wachshaltigen Substrate auf Erdölbasis ist keine ausgesprochene Limitierung des Verfahrens zu erkennen, jedoch kommen unter praktischen Gesichtspunkten insbesondere wachshaltige Destillatöle infrage, insbesondere solche mit Siedebereich ca. 300 bis ca. 600 °C, einer Dichte von ca. 0.08 - 0.09 g/cc bei 15 °C, einer Viskosität von ca. 10 - 20 cSt/100 °C einem "Pour Point" von ca. 30 - 50 °C und einem Wachsgehalt (trocken) von ca. 10 - ca. 25 Gew.-%.

Von besonderer Bedeutung sind Destillatöle derjenigen Fraktionen, die Schmieröle und Spezialöle im Siedebereich 300 - 600 °C einschließen, insbesondere solche mit einem mittleren Siedepunkt von ca. 400 - 450 °C.

Die erfindungsgemäß zur Lösungsmittel-Entparaaffinierung eingesetzten Lösungsmittel entsprechen ebenfalls den üblicherweise verwendeten. Es handelt sich z. B. um:

aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt < 150 °C bei Normaldruck, darunter die selbstkühlenden Gase wie Propan, Propylene, Butan, Pentan, ferner Isooctan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Toluol, Xylol, Ketone wie z. B. Aceton, Dimethylketon, Methylethylketon,

Methylpropylketon, Methylisobutylketon, gegebenenfalls auch halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Dichlorethan oder N-Alkylpyrrolidone wie N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon.

Vorteilhaft sind auch Gemische von Lösungsmitteln, beispielsweise von Ketonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Methylethylketon/Toluol oder Methylisobutylketon/Toluol.

Der Zusatz an Lösungsmitteln L bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt in den üblichen Mengen, beispielsweise 0,5 - 10 Volumteile, vorzugsweise 2 - 7 Volumteile bezogen auf das zu entparaffinierende Substrat.

Bei der Verwendung eines Dewaxing-Additivs zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöldestillaten ist die Zusatzrate des Copolymers oder des Polymergemisches im Dewaxing-Verfahren von 0,005 – 0,5% ppm, insbesondere von 0,01 – 0,3% ppm oder von 0,05 – 0,18% ppm.

Unerwarteterweise wurde gefunden, dass Copolymere aus Alkylacrylaten, insbesondere Behenylacrylat (= C₁₈₋₂₄), und Styrol in verschiedenen Feedstocks und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelsysteme effektivere Dewaxing Aids sind als entsprechende styrolfreie Polymere. Letztere Systeme entsprechen dem Stand der Technik. Dies gilt sowohl für den Vergleich zwischen Einzelkomponenten, also Poly-behenylacrylat-co-styrol mit Polybehenylacrylat, als auch für den Vergleich zwischen styrolhaltigen und styrolfreien Mischkomponenten. So ist ein Polybehenyl-co-styrol / Polymethacrylat Mischsystem wirksamer als eine Polybehenyl / Polymethacrylat Mischung. Verbesserungen im Vergleich zu den bisher bekannten Mischkomponenten werden in Gegenüberstellungen mit Mischsystemen enthaltend lineare Poly-alkyl-methacrylate wie in USP 4 451 353 beschrieben aber auch in der Gegenüberstellung mit Mischsystemen enthaltend verzweigte Poly-alkyl-methacrylate deutlich.

Es wurde ebenso gefunden, dass neben Styrol auch der Einbau anderer Monomere in Copolymere mit Behenylacrylat zu neuen Dewaxing-Additiven führt, die in ebenso unerwarteterweise wie die Styrolsysteme zu verbesserten Dewaxing-Ergebnissen im Vergleich zum Stand der Technik führen. So waren beispielsweise Copolymere zusammengesetzt aus Behenylacrylat und jeweils n-Butylmethacrylat, iso-Nonylmethacrylat oder Benzylmethacrylat durchweg besser als Polybehenylacrylatpolymere.

Die gemachten Aussagen werden durch die im folgenden beschriebenen Beispiele, insbesondere anhand der gemessenen Filtrationsgeschwindigkeiten, manifestiert.

Beispiel 9 zeigt dass eine Mischung aus dem Styrol/Behenylacrylatcopolymer P1 mit dem Polymethacrylat P7 (P7 als C₁₂-C₁₈-Polymethacrylat mit linearen Seitenketten) in einem 600N-Feedstock einer europäischen Raffinerie geringere Filtrationszeiten ermöglichte im Vergleich mit der Mischung des styrolfreien Analogons V1 mit Polymer P7. Ebenso war eine Mischung aus P1 und P8 (P8 ist ein C₁₂-C₁₈-Polymethacrylat mit stärker verzweigten Seitenketten als P7) in diesem Feedstock deutlich besser als die dem Stand der Technik entsprechende Mischung des styrolfreien V1 mit P8. Ein weiteres Beispiel, welches die verbesserte Wirksamkeit eines styrolhaltigen Additivs belegt, liefert eine Mischung aus P1 und dem C₁₆-C₁₈-Polymethacrylat P6 in Gegenüberstellung zur Vergleichsprobe bestehend aus einer Mischung aus V1 und P6, ebenfalls im europäischen 600N-Feedstock. Ebenso ist in Beispiel 11 klar erkennbar, dass auch die Einzelkomponente P1 geringere Filtrationszeiten im Vergleich zur Vergleichsprobe V1 erbrachte.

Die gewonnene Erkenntnis zu styrolhaltigen Systemen wurde anhand von Untersuchungen in zwei alternativen Feedstocks zusätzlich untermauert (s. Beispiele 10 und 11). Dewaxing-Studien durchgeführt in n-Heptan in einem

500N-Feedstock einer thailändischen Raffinerie (Beispiel 10) belegen, dass Filtrationszeiten resultierend aus 3:8-Mischungen von P1 mit P6 bzw. 3:8-Mischungen aus P1 mit P7 in beiden Fällen geringer waren im Vergleich zu einer Mischung bestehend aus V1 und P6. Beispiel 11 gibt eine Dewaxing-Studie durchgeführt mit einem 300N-Feedstock einer Raffinerie aus Südamerika wieder. Dieses Beispiel belegt, dass das hier vorgestellte Prinzip nicht nur auf zusätzliche Feedstocks, sondern auch auf alternative Lösungsmittelsysteme auszuweiten ist. Filtrationsexperimente in Methylethylketon/Toluol zeigen, dass eine P1/P6-Mischung im Vergleich zu einer Mischung aus V1 und V6 zu verbesserten Filtrationszeiten führt.

Beispiel 12 durchgeführt in n-Heptan im gleichen 600N-Feedstock, der auch für Beispiel 9 benutzt wurde, zeigt, dass nicht nur Copolymere aus Styrol und Behenylacrylat, sondern auch Copolymere aus anderen Monomertypen und Behenylacrylat effektiver sind als Polybehenylacrylate. Zwar war zu erkennen, dass das styrolhaltige Additiv P1 zu den besten Ergebnissen führte, doch stand das n-Butylmethacrylat/Behenylacrylat-Copolymer diesem kaum nach. Ebenso waren Dewaxing-Studien mit dem Benzylmethacrylat/Behenylacrylat-Copolymer P2, sowie dem iso-Nonylmethacrylat/Behenylacrylat-Copolymer P5 deutlich erfolgreicher im Vergleich zu Ergebnissen erhalten mit dem Behenylacrylat-Polymer V1.

Bei der Herstellung von Schmierölen werden die Waschdestillate aus der Vakuumdestillation des Rohöls zunächst durch Lösungsmittlextraktion von Aromaten und Heterocyclen befreit. Dies bewirkt eine Verbesserung der Alterungsstabilität und des Viskositätsindex. Die Raffinate enthalten noch große Mengen an Paraffinwachs und haben entsprechend hohe Stockpunkte. Deshalb wird das Paraffin durch Lösungsmittelentparaffinierung zum größten Teil entfernt. Man versetzt dazu das Raffinat mit einem geeigneten Lösungsmittel – eingesetzt werden z.B. Methylethylketon-Toluol- und Dichlorethan-

Dichlormethan-Gemische oder auch Propan. Dann kühlt man auf Temperaturen unter -20°C ab und trennt das auskristallisierte Paraffinwachs über Trommelfilter ab. Paraffin-Kristallblättchen, wie sie ohne Zusatz von Additiven entstehen, setzen die Filter zu und schließen größere Mengen Öl ein (Slack-Wax). Folglich ist die Filtrationsgeschwindigkeit bei der Entparaffinierung oftmals gering und die Ölausbeute nicht optimal. Man kann durch Variation der Verfahrensparameter wie Abkühlgeschwindigkeit, Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, Filtrationstemperatur und Verdünnungsgrad entgegenwirken. Eine Prozessoptimierung lässt sich jedoch auch durch Einsatz polymerer Entparaffinierungshilfsmittel (Dewaxing Aids) erzielen. Solche Dewaxing Aids beeinflussen Größe und Form der Paraffinkristalle, so dass kompakte Strukturen entstehen, die einen porösen, für das Lösungsmittel-Öl-Gemisch durchlässigen Filterkuchen bilden. Filtrationsgeschwindigkeit und Ölausbeute lassen sich so beträchtlich erhöhen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass insbesondere kompakte Assoziate vieler Paraffinkriställchen, die epitaktisch z.B. auf Vesikel aus Polyalkylacrylaten aufwachsen, Filterkuchen idealer Textur und hoher Porosität bilden.

Polyalkylmethacrylate und Polyalkylacrylate, welche keine anderen Monomersorten als Methacrylate oder Acrylate enthalten, sind sowohl in Patenten als auch in der sonstigen Literatur eingehend als Dewaxing Aids beschrieben. Es werden sowohl Einzelkomponenten als auch Mischungen verschiedener Poly(meth)acrylatsysteme als effektive Dewaxing Aids vorgestellt

Durchführung eines Laborfiltrationstests zur Bestimmung der Filtrationsgeschwindigkeit:

Um eine Auswahl geeigneter Polymere im Labor durchführen zu können, haben wir eine Laborfiltrationsapparatur entwickelt, die uns die Messung von

Ölausbeute und Filtrationsgeschwindigkeit erlaubt. Insbesondere die Filtrationsgeschwindigkeit erwies sich als wichtiges Kriterium zur Auswahl geeigneter Dewaxing Aids.

Die Filtrationsapparatur besteht aus einem Stahlfilter mit Deckel und Kühlmantel und wird mit Hilfe eines Kryostaten im Umlauf gekühlt. Es wird Filtertuch aus der Entparaffinierungsanlage der Raffinerie verwendet. Das Filtrervolumen beträgt 100 ml. Der Filter ist über einen Glasaufsatz mit 2-Wegehahn mit einem Messzylinder verbunden. Mittels einer Öl-Drehschieberpumpe, einem Druckminderventil und einem Manometer kann ein definiertes Vakuum an die Filtrationsapparatur angelegt werden. Das zu entparaffinierende Mineralöldestillat wird in der Wärme typischerweise bei 70°C, aber in jedem Falle oberhalb des Cloud Points, mit den Entparaffinierungs-Lösungsmitteln sowie den Dewaxing Aids versetzt und gerührt bis eine klare Lösung resultiert. Dann wird mit Temperatursteuerng mit definierter Geschwindigkeit auf die gewünschte Filtrationstemperatur abgekühlt. Der Filter wird auf diese Temperatur vorgekühlt.

Sämtliche Filtrationsbedingungen wie Lösungsmittel:Feedsstock-Verhältnis, Verhältnis der Lösemittel im Falle der Verwendung von Lösungsmittelgemischen, Abkühlraten und Filtrationstemperaturen entsprechen denen in der jeweiligen Raffinerie angewandten Bedingungen.

Nach Erreichen der Filtrationstemperatur wird das Gemisch in den vorgekühlten Filter überführt und das Vakuum wird angelegt. Es wird typischerweise bei einem Unterdruck von 300 bis 700 mbar gearbeitet. Das Filtrationsvolumen wird dann in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Filtration ist beendet, wenn keine Flüssigkeit mehr durch das Filtertuch dringt.

Die Additive wurden in den Dewaxing-Experimenten als Polymerlösungen in Öl wie nach den nachfolgenden Beispielen hergestellt eingesetzt. Alternativ können andere Lösemitteltypen als Trägermedien der Dewaxing-Aids Verwendung finden ohne dass hierdurch Unterschiede in Wirksamkeiten festgestellt werden.

Beispiele

Das verwendete Behenylacrylat wurde von Sidobre Sinova bezogen und direkt ohne weitere Aufreinigung verwendet. Eine typische C-Zahlenverteilung im Behenylrest entspricht C_{18} (40,0 – 46,0%), C_{20} (8,0 – 14,0%), C_{22} (42,0 – 48,0%). Die Bezugsquelle der anderen Methacrylatmonomertypen ist in den nachfolgenden Herstellvorschriften mitangegeben. Die Angaben der Viskositäten erfolgt nach η_{sp}/c ($CHCl_3$, 20°C).

Beispiel 1

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylacrylat und Styrol P1

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 306 g Behenylacrylat (z.B. Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 34 g Styrol, 60 g 100 N-Öl und 0,34 g Dodecylmercaptan unter Stickstoffschutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,64 g t-Butylperpivalat und 0,38 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,68 g t-Butylperbenzoat zugegeben und bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert.

M_w (GPC, PMMA-Eichung) = 490000 g/mol

η_{sp}/c ($CHCl_3$, 20°C) = 50,7 ml/g

Verdickungswirkung (4,5% in einem 150 N-Öl): 12,68 mm²/s

Beispiel 2

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylacrylat und Benzylmethacrylat P2

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 306 g Behenylacrylat (z.B. Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 34 g Benzylmethacrylat (Hersteller: Röhm GmbH & Co. KG, Darmstadt), 60 g 100 N-Öl und 0,51 g Dodecylmercaptan auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,64 g t-Butylperpivalat und 0,38 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunde nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,68 g t-Butylperbenzoat zugegeben und bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert.

M_w (GPC, PMMA-Eichung) = 645000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl_3 , 20°C) = 48,9 ml/g

Verdickungswirkung (4,5 Gew.% in einem 150 N-Öl): 12,84 mm²/s

Beispiel 4

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylacrylat und n-Butylmethacrylat P4

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 229,5 g Behenylacrylat (z.B. Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 25,5 g n-Butylmethacrylat (Hersteller: Röhm), 45 g 100 N-Öl und 0,255 g Dodecylmercaptan auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,48 g t-Butylperpivalat und 0,29 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,60 g t-Butylperbenzoat zugegeben und bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert.

M_w (GPC, PMMA-Eichung) = 474000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl_3 , 20°C) = 52,1 ml/g

Verdickungswirkung (4,5 Gew.% in einem 150 N-Öl): 13,09 mm²/s

Beispiel 5

Herstellung eines Copolymeren aus Behenylacrylat und Isononylmethacrylat P5

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 229,5 g Behenylacrylat (z.B. Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 25,5 g Isononylmethacrylat (z.B. das mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellte Methacrylat des Isononylalkohols der Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl), 45 g 100 N-Öl und 0,255 g Dodecylmercaptan auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,48 g t-Butylperpivalat und 0,29 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,60 g t-Butylperbenzoat zugegeben und bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert.

M_w (GPC, PMMA-Eichung) = 503000 g/mol

η_{sp}/c (CHCl_3 , 20°C) = 48,1 ml/g

Verdickungswirkung (4,5 Gew.% in einem 150 N-Öl): 13,12 mm²/s

Beispiel 6

Herstellung von Poly(C16-18-Alkylmethacrylat) P6

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 5,0 g 100 N-Öl unter Stickstoffschutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 120°C erwärmt. Anschließend wird eine Mischung aus 113,6 g C₁₆₋₁₈-Alkylmethacrylat (z.B. das mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellte Methacrylat des TA1618E-Alkohols von Procter&Gamble), 17,4 g 100 N-Öl, 0,56 g t-Butylper-2-ethyl-hexanoat und 0,12 g Dodecylmercaptan innerhalb von 60 Minuten zudosiert. Nach 0,5 Stunden werden weitere 0,75 g t-Butylper-2-ethyl-hexanoat zugegeben und es wird 10-12 Stunden nachpolymerisiert. Nach Polymerisationsende wird mit 264,0 g 100 N-Öl verdünnt.

Verdickungswirkung (15 Gew.% in einem 150 N-Öl): 12,83 mm²/s

Beispiel 7

Herstellung eines Poly(C12-18-alkylmethacrylats) P7

In einem Polymerisationskessel werden 1350 kg C₁₆₋₁₈-Alkylmethacrylat (z.B. das mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellte Methacrylat des Alkohols TA1618E von Procter&Gamble), 3150 kg C₁₂₋₁₄-Alkylmethacrylat (z.B. das mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellte Methacrylat des Alkohols Lorol Spezial von Cognis), 1125 kg 100N-Öl sowie 1,9 kg Dodecylmercaptan vorgelegt und die Mischung auf 120°C erwärmt. Eine Lösung von 4 kg t-Butylper-2-ethyl-hexanoat

in 200 kg 100N-Öl wird vorbereitet und dem Monomergemisch in drei aufeinanderfolgenden Dosierschritten zugegeben. Im ersten Schritt wird über 1 Stunde mit einer Dosierate von 40 kg/h, im zweiten Dosierschritt über einen Zeitraum von 40 Minuten mit einer Dosierate von 60 kg/h Initiator zugegeben. 4,5 kg t-Butylper-2-ethyl-hexanoat werden in der restlichen Initiatorlösung gelöst und die resultierende Lösung innerhalb von 45 Minuten mit einer Dosierate von 164 kg/h addiert. Man lässt ca. 1 Stunde nachpolymerisieren

Beispiel 8

Herstellung von Poly(C₁₂₋₁₈-alkylmethacrylat) P8

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 17,8 g C₁₂₋₁₈-Alkylmethacrylat (z.B. auf Basis eines 78:22-Gemisches der jeweils mittels Umesterung ausgehend von Methylmethacrylat hergestellten Methacrylate des Alkohols Neodol 25E von Shell Chemicals und des Alkohols TA1618E von Procter&Gamble) sowie 160 g 100 N-Öl unter Stickstoffschutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 85°C erwärmt. Anschließend werden 1,8 g t-Butylper-2-ethylhexanoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. Gleichzeitig wird mit Zudosierung eines Gemisches aus 622,2 g C₁₂₋₁₈-Alkylmethacrylat und 1,6 g t-Butylper-2-ethylhexanoat begonnen und über 3,5 Stunden zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden wird mit 1,28 g t-Butylper-2-ethylhexanoat bei 85°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert. Nach Polymerisationsende wird mit 800 g 100 N-Öl verdünnt.

Verdickungswirkung (10% in einem 150 N-Öl): 16,31 mm²/s

Beispiel 9

Filtrationsvolumina in ml aus einer Entparaaffinierungsstudie mit einem 600N-
Feedstock einer europäischen Raffinerie mit neuen styrolhaltigen Copolymeren

Lösemittelsystem: n-Heptan

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1:2

Durchführung: 1) Mischen bei 70°C, 2) 30 min im Bad bei 25°C, 3) 60 min im
Bad bei -30°C

Filtrationstemperatur: -30°C

Filtrationszeit [s]	Kein Additiv	P6	P6	P7	P7	P8	P8
		(800 ppm)	(800 ppm)	(1370 ppm)	(1370 ppm)	(1230 ppm)	(1230 ppm)
		+	+	+	+	+	+
		P1 (300 ppm)	V1 (300 ppm)	P1 (200 ppm)	V1 (200 ppm)	P1 (200 ppm)	V1 (200 ppm)
0	0	0	0	0	0	0	0
10	1	7	3	9	6	5	2
20	2	9		14	8	9	3
30	2	10	8	17	11	10	4
40	3	11	9	19	13	12	5
50	3,5	12	9	21	14	13,5	6
60	4	13	9,5	23	15	14,5	7
70	5	14	10	24,5	17	15,5	8
80	5,5	15	10,5	26	18	16,5	9
90	6,5	16	11	27,5	19	17,5	9,5
100	7	16,5	11	28	20	18	10
120	8	18	12	30,5	22	20	10
140	8,5	19,5	12,5	33	23,5	21	11
160	9,5	21	13	36	25	22,5	11
180	10	22	14	37,5	27	23,5	12
200	10	23,5	15	39,5	28	25	12,5
240	11	25	16	42,5	30	27	13
300	12	28,5	18	47,5	34	30	15
600	16	39	24,5	69,5	47	41	20

Beispiel 10

Filtrationsvolumina in ml aus einer Entparaffinierungsstudie mit einem 500N-Feedstock einer thailändischen Raffinerie

Lösemittelsystem: n-Heptan

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1:2

Durchführung: 1) Mischen bei 70°C, 2) 30 min im Bad bei 25°C, 3) 90 min im Bad bei -30°C

Filtrationstemperatur: -30°C

Filtrationszeit [s]	Kein Additiv	P6 (800 ppm)	P7 (1370 ppm)	P6 (800 ppm)
		+ P1 (300 ppm)	+ P1 (200 ppm)	+ V1 (300 ppm)
0	0	0	0	0
100	8,5	18	19	16
200	11	24,5	27	22
300	12,5	30	32	26,5
420	14	35	38	31
480	15	38	40	33
600	16,5	42	45	37
720	17,5	46	49	40
840	18,5	50	53	42,5
900	19,5	52,5	55	44

Beispiel 11

Filtrationsvolumina in ml aus einer Entparaffinierungsstudie mit einem 300N-Feedstock einer Raffinerie aus Südamerika

Lösemittelsystem: 55% Methylethylketon / 45% Toluol

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1:3

Durchführung: 1) Mischen bei 70°C, 2) 30 min im Bad bei 25°C, 3) 60 min im Bad bei -18°C

Filtrationstemperatur: -18°C

Filtrationszeit [s]	Kein Additiv	P6 (800 ppm)	P6 (800 ppm)
		+ P1 (150 ppm)	+ V1 (400 ppm)
0	0	0	0
50	17	38	31
100	24	55	45
150	29	68	56

Beispiel 12

Filtrationsvolumina in ml aus einer Entparaffinierungsstudie mit einem 600N-Feedstock einer europäischen Raffinerie mit neuen Copolymeren

Lösemittelsystem: n-Heptan

Feedstock : Lösemittel-Verhältnis = 1:2

Durchführung: 1) Mischen bei 70°C, 2) 30 min im Bad bei 25°C, 3) 60 min im Bad bei -30°C

Filtrationstemperatur: -30°C

Filtrations-zeit [s]	Kein Additiv	V1 (300 ppm)	P1 (300 ppm)	P2 (300 ppm)	P4 (300 ppm)	P5 (300 ppm)
0	0	0	0	0	0	0
10	1	1	3	1	3,5	2
20	2	1	4,5	2	4,5	3,5
30	2	1,5	5,5	2,5	5,5	5
40	3	2	6,5	3,5	6,5	6
50	3,5	2,5	8	4,5	7,5	7
60	4	3	9	6	8,5	8
70	5	3,5	9	7	9,5	8,5
80	5,5	4	10	8	10	9
90	6,5	4,5	10,5	8,5	10	9,5
100	7	5	11	8,5	10	9,5
120	8	5,5	12	9,5	11	10
140	8,5	6	13	10	11,5	10
160	9,5	6,5	14	10	12	11
180	10	7	14,5	10,5	13	11,5
200	10	7,5	15	11	14	12
240	11	8	17	12	15	13
300	12	9	18,5	13	16,5	14
600	16	12	26	18	23	19,5

Vergleichsbeispiel

Herstellung eines Polybehenylacrylates V1

In einem Dreihalskoben ausgestattet mit Säbelrührer und Rückflusskühler werden 255 g Behenylacrylat (z.B. auf Basis Behenyl Acrylat 45% der Sidobre Sinova), 45 g 100 N-Öl und 0,13 g Dodecylmercaptan unter Stickstoffschutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 0,41 g t-Butylperpivalat und 0,25 g t-Butylperbenzoat zugegeben, um die Polymerisation zu starten. 2 Stunden nach Erreichen der Temperaturspitze werden 0,51 g t-Butylperbenzoat zugegeben, wonach bei 130°C 10-12 Stunden nachpolymerisiert wird.

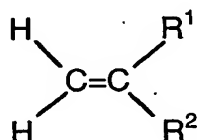
η_{sp}/c (CHCl_3 , 20°C) = 42 ml/g

Verdickungswirkung (4,5 Gew.% in einem 150 N-Öl): 12,19 mm²/s

Patentansprüche:

1. Copolymer, geeignet zur Herstellung von Additiven zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöldestillaten, bestehend aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren der nachstehenden Formeln A und B:

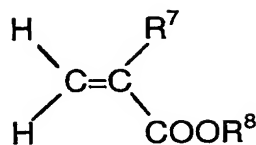
Formel A:



wobei

 $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 , $\text{R}^2 =$ phenyl, benzyl, naphthyl, anthranyl, phenanthryl, N-pyrrolidonyl, N-Imidazolyl, 2-pyridiyl, 4-pyridyl oder einem alkylsubstituierten aromatischem Substituenten darstellt oder $\text{R}^2 = \text{COOR}^3$ wobei $\text{R}^3 = \text{H}$ oder R^3 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ darstelltoder R^3 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}$ oder $\text{X} = \text{N}(\text{R}^4)_2$ wobei $n = 1 - 10$ und R^4 jeweils unabhängig voneinander H oder $\text{R}^4 = \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ darstelltoder $\text{R}^3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^5$ mit $m = 1 - 90$ und $\text{R}^5 = \text{H}$ oder $\text{R}^5 = \text{C}_1\text{-C}_{18}$ darstellt oder R^3 einen Benzyl-, Phenyl- oder Cyclohexylrest darstelltoder $\text{R}^2 = \text{CONHR}^6$ wobei $\text{R}^6 = \text{H}$ oder R^6 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ oder R^6 einen heteroatom-substituierten Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}$ oder $\text{X} = \text{N}(\text{R}^4)_2$ wobei $n = 1 - 10$ und R^4 jeweils unabhängig voneinander H oder $\text{R}^4 = \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ darstellt.

Formel B:



wobei $\text{R}^7 = \text{H}$ oder CH_3

und der Rest $\text{R}^8 =$ lineare oder verzweigte Alkylreste mit C_{12} - C_{40} enthält.

2. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Monomers A am Gesamtgewicht des Copolymers 0,1 – 70% beträgt.
3. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Monomer B mindestens 50% der Monomere Alkylreste R^8 der Kettenlänge größer oder gleich C_{16} enthalten,
4. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 -3, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer A aus einem oder mehreren der Monomeren Styrol, Butylmethacrylat, Methylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat besteht.
5. Polymergemisch enthaltend ein oder mehrere Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, sowie ein oder mehrere weitere Homo- oder Copolymere, die Polyalkylmethacrylate sind und Alkylsubstituenten der Kettenlänge C_1 - C_{24} aufweisen.

6. Polymergemisch nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Homo- oder Copolymere Alkylsubstituenten der Kettenlänge C_{12} - C_{18} aufweisen.
7. Polymergemisch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Copolymere und der weiteren Homo- oder Copolymere, von 1 : 20 bis 20 :1 beträgt.
8. Polymergemisch nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Homo- oder Copolymere ein Polyalkylmethacrylat ist, welches bis zu 20 Gew.% C_1 - C_{10} -Methacrylate enthält.
9. Copolymer oder Polymergemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht der verwendeten Polymere zwischen 10.000 und 3.000.000 g/mol liegt.
10. Verfahren zur Herstellung der Polymerkomponenten nach den Ansprüchen 1 bis 9 in an sich bekannter Weise im Batchverfahren, wobei sämtliche verwendete Monomere in die Vorlage gegeben werden, oder im Zulaufverfahren, wobei zumindest eines der Polymere des Polymergemischs synthetisiert wird, wobei zumindest die Konzentration eines der verwendeten Monomere in der Monomervorlage im Vergleich zu den anderen verwendeten Monomersorten erhöht ist mit dem Ziel ein Polymergemisch herzustellen, in welchem bezüglich der Monomerzusammensetzung unterschiedliche Polymere vorliegen.
11. Dewaxing-Additiv, enthaltend ein Copolymer oder Polymergemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe für Dewaxing-Additive.

12. Dewaxing-Additiv nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Dewaxing-Additiv eine Lösung der Copolymere oder des Polymergemischs in einem Öl vom paraffinischen oder naphthenischen Typ oder aber in einem organischen Lösemittel ist.
13. Dewaxing-Additiv nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel Toluol, Xylol und/oder Naphtha ist.
14. Verwendung eines Dewaxing-Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13 zur Solvententparaffinierung von paraffinhaltigen Mineralöldestillaten.
15. Verwendung eines Dewaxing-Additivs nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzrate des Copolymers oder des Polymergemisches im Dewaxing-Verfahren 0,005 – 0,5% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/01472A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/18 C10G73/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 682 046 A (ROHM AND HAAS CO.) 15 November 1995 (1995-11-15) claim 1 ---	1-8
X	GB 906 412 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING CO.) 19 September 1962 (1962-09-19) claim 1 ---	1-8
X	EP 1 086 964 A (ETHYL CORP.) 28 March 2001 (2001-03-28) claim 1 ---	1-8
X	GB 2 160 536 A (SOC. NATIONALE ELF AQUITAINE) 24 December 1985 (1985-12-24) claim 1 -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 2003

Date of mailing of the international search report

25/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/01472

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 682046	A	15-11-1995	US 6228819 B1	08-05-2001
			AU 707823 B2	22-07-1999
			AU 1644095 A	26-10-1995
			CA 2146604 A1	15-10-1995
			CZ 9500961 A3	15-11-1995
			DE 69501564 D1	12-03-1998
			DE 69501564 T2	17-09-1998
			EP 0682046 A1	15-11-1995
			JP 7304803 A	21-11-1995
			PL 308136 A1	16-10-1995
GB 906412	A	19-09-1962	FR 1228353 A	29-08-1960
			DE 1111829 B	27-07-1961
			NL 121434 C	
			NL 248305 A	
EP 1086964	A	28-03-2001	US 6255261 B1	03-07-2001
			AU 6125300 A	29-03-2001
			BR 0004378 A	10-04-2001
			CA 2319866 A1	22-03-2001
			CN 1292391 A	25-04-2001
			EP 1086964 A2	28-03-2001
			JP 2001122925 A	08-05-2001
GB 2160536	A	24-12-1985	FR 2566288 A1	27-12-1985
			CA 1253293 A1	25-04-1989
			CN 85105341 A , B	14-01-1987
			IN 165524 A1	04-11-1989
			OA 8041 A	31-01-1987
			SU 1508970 A3	15-09-1989
			US 4758365 A	19-07-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F220/18 C10G73/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 682 046 A (ROHM AND HAAS CO.) 15. November 1995 (1995-11-15) Anspruch 1	1-8
X	GB 906 412 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING CO.) 19. September 1962 (1962-09-19) Anspruch 1	1-8
X	EP 1 086 964 A (ETHYL CORP.) 28. März 2001 (2001-03-28) Anspruch 1	1-8
X	GB 2 160 536 A (SOC. NATIONALE ELF AQUITAINE) 24. Dezember 1985 (1985-12-24) Anspruch 1	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 682046	A	15-11-1995	US 6228819 B1	08-05-2001
			AU 707823 B2	22-07-1999
			AU 1644095 A	26-10-1995
			CA 2146604 A1	15-10-1995
			CZ 9500961 A3	15-11-1995
			DE 69501564 D1	12-03-1998
			DE 69501564 T2	17-09-1998
			EP 0682046 A1	15-11-1995
			JP 7304803 A	21-11-1995
			PL 308136 A1	16-10-1995
GB 906412	A	19-09-1962	FR 1228353 A	29-08-1960
			DE 1111829 B	27-07-1961
			NL 121434 C	
			NL 248305 A	
EP 1086964	A	28-03-2001	US 6255261 B1	03-07-2001
			AU 6125300 A	29-03-2001
			BR 0004378 A	10-04-2001
			CA 2319866 A1	22-03-2001
			CN 1292391 A	25-04-2001
			EP 1086964 A2	28-03-2001
			JP 2001122925 A	08-05-2001
GB 2160536	A	24-12-1985	FR 2566288 A1	27-12-1985
			CA 1253293 A1	25-04-1989
			CN 85105341 A ,B	14-01-1987
			IN 165524 A1	04-11-1989
			OA 8041 A	31-01-1987
			SU 1508970 A3	15-09-1989
			US 4758365 A	19-07-1988